

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   7 月   2 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 9 0 3 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 1 9 0 3 6 9 ]

出   願   人            三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

REC'D 13 MAY 2004

WIPO

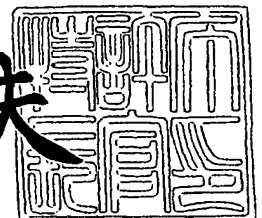
PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   4 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-248

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/00

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

【氏名】 紫牟田 正則

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

【氏名】 平松 聖生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

【氏名】 石井 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

【氏名】 則末 泰正

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

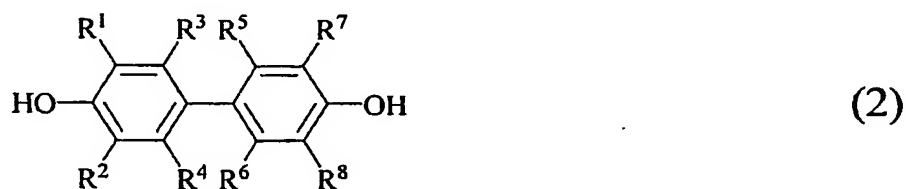
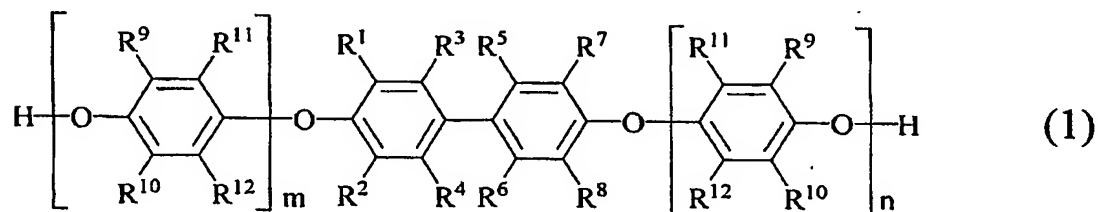
【発明の名称】 2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅塩触媒および、3級アミンと2級アルキル基、3級アルキル基またはアリール基を有する2級アミンの一方もしくは両者よりなる、銅塩とアミンの混合系を用いた、下記構造式(2)で表される2価のフェノール体と下記構造式(3)で表される1価のフェノール体との酸化重合反応による、下記構造式(1)で表される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造に際して、銅塩触媒および、3級アミンと2級アルキル基、3級アルキル基またはアリール基を有する2級アミンの一方もしくは両者よりなる、銅塩とアミンの混合系を、使用量の20～70%は、あらかじめ反応器中に仕込み、残りの30～80%は反応の進行に伴い添加することよりなる分割投入を特徴とする2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法。

【化1】



(上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。)

6、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。m、nは、少なくともいずれか一方が0でない0～25の整数を示す。)

#### 【請求項2】

上記構造式(3)で表される1価のフェノールが、2,6-ジメチルフェノール単独、または2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの混合系で用いられる請求項1記載の2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法。

#### 【請求項3】

上記構造式(2)で表される2価のフェノール体と上記構造式(3)で表される1価のフェノール体とのモル比率が1:1～1:15である請求項1記載の2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、両末端にフェノール性水酸基を有する2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法に関するもので、残存する未反応原料フェノールの極めて少ない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を製造する方法に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

電気・電子用途の材料には、高度情報化社会での大量データを高速で処理するための低誘電特性、熱衝撃等でマイクロクラックが発生しないための強靱性が必要とされている。これに対し、ポリフェニレンエーテル(PPE)などのエンジニアリングプラスチックの利用が提案されている。しかし、PPEは優れた高周波特性を有する反面、エポキシ樹脂やシアネート樹脂等の熱硬化性樹脂との相溶性が悪いこと、熔融粘度が高く成形加工性が悪いこと、溶解する溶媒がトルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系あるいはメチレンクロライド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系に限定され作業性が悪いこと等の問題点をもつことが知られている。

## 【0003】

相溶性改善のためには、相溶化剤として他の樹脂とのブレンドにより改善する方法やPPEとシアネート樹脂の擬似IPN構造化の検討(例えば、特許文献1参照)等がなされているが、成形加工性・耐熱性までは解決されていない。また、成形性改善のためには、高分子PPEを低分子にする方法等の検討がなされている。例えば、高分子PPEと2価のフェノールをラジカル触媒下で再分配させる方法(例えば、特許文献2参照)、あるいは2価のフェノールと1価のフェノールを酸化重合する方法(例えば、特許文献3参照)等が知られている。しかしながら、いずれの方法でも高分子体が存在し、所望する分子量を有する2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を効率良く得ることができなかった。

## 【0004】

これに対して本発明者らは、2価および1価のフェノールを用いて、触媒およびアミンの存在下で酸素酸化により、2官能性フェニレンエーテルオリゴマーを所望の平均分子量で効率よく製造する画期的手法を見出した(特許文献4参照)。これは、酸化性条件下で触媒中に原料フェノールを供給して所望の平均分子量で効率良く製造する技術である。しかしながら、原料フェノール供給終了時には本手法をもってしても2価および1価フェノールの反応性の差に起因する未反応原料フェノールが存在し、特に2価のフェノールの未反応残分が多い傾向であった。さらに詳細に述べると、原料の2価フェノールの残存量は、4～15%であり、原料フェノール中の1価フェノールに対する2価フェノール比が大きいと2価フェノールの残存量が多く、2価フェノール比が小さいと2価フェノール残存量が少ないものであった。これに対して、未反応フェノールが消費されるまで酸化重合を継続する、いわゆる熟成反応を行うことが可能であるが、この場合、時間と共に生成物の変質が発生して品質の低下が見られ、特に、フェノールが全て反応した後も熟成を継続した場合、この傾向が著しいものであった。また、反応時間も延びて経済的でなかった。

## 【0005】

【特許文献1】 特開平11-021452号公報

【特許文献2】 特開平9-291148号公報

【特許文献3】 特公平8-011747号公報

【特許文献4】 特開2003-012796号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の事実に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、PPEの優れた電気特性・強靱性を有し、熱硬化性樹脂との相溶性、成形加工性を改善し、更には汎用ケトン系溶媒に溶解し、末端フェノール性水酸基の修飾が容易である、未反応フェノール分のきわめて少ない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を高品質で、かつ、効率良く製造する方法を提供することにある。

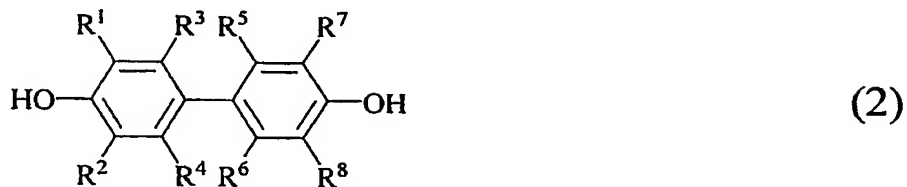
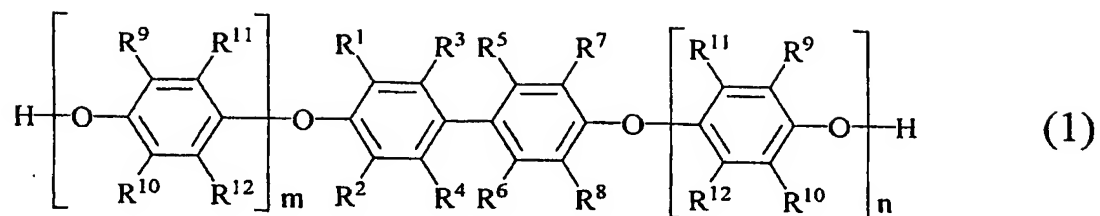
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造法について鋭意研究を重ねた結果、銅塩触媒および、3級アミンと2級アルキル基、3級アルキル基またはアリール基を有する2級アミンの一方もしくは両者よりなる、銅塩とアミンの混合系を用いた、下記構造式(2)で表される2価のフェノール体と下記構造式(3)で表される1価のフェノール体との酸化重合を行うに際して、下記構造式(1)で表される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の製造に際して、銅塩触媒および、3級アミンと2級アルキル基、3級アルキル基またはアリール基を有する2級アミンの一方もしくは両者よりなる、銅塩とアミンの混合系を、使用量の20～70%は、あらかじめ反応器中に仕込み、残りの30～80%は反応の進行に伴い添加することにより、分割投入することで、未反応フェノールモノマー残分の少ない下記構造式(1)で表される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を安定的に高品質で、かつ、効率よく製造できる事を発見し、本発明を完成するに至った。以下に、本発明を詳細に説明する。

【0008】

## 【化2】

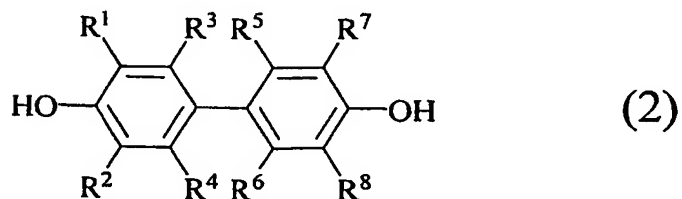


(上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。 $m$ 、 $n$ は、少なくともいずれか一方が0でない0～25の整数を示す。)

## 【0009】

本発明の2価のフェノール体とは、下記構造式(2)で表される2価のフェノールである。

## 【化3】



## 【0010】

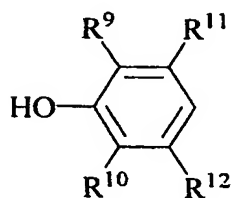


ここで、構造式(2)の2価のフェノール体とは、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ が水素原子でないことが必須の2価のフェノールであり、2,3,3',5,5'-ペンタメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオールなどが好ましい。

## 【0011】

本発明の1価のフェノール体とは、下記構造式(3)で表される1価のフェノールである。

## 【化4】



(3)

## 【0012】

構造式(3)において、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。特に、2,6位に置換基を有するもの単独、またはこれと2,3,6位あるいは2,3,5,6位に置換基を有するものが併用されることが好ましい。更には、単独では2,6-ジメチルフェノールが好ましく、併用では2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールが好ましい。

## 【0013】

本発明の構造式(1)で示される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は、構造式(2)で表される2価のフェノール体と、構造式(3)で表される1価のフェノール体とを酸化重合することによって得られる。酸化の方法については直接酸素ガス、空気を使用する方法がある。また電極酸化の方法もある。いずれの方法でも良く

、特には限定されない。設備投資が安価である事から空気酸化が好ましいが、安全性から反応器中の酸素濃度を爆発限界の限界酸素濃度以下で酸化重合反応を実施することが更に好ましい。限界酸素濃度以下での酸化重合反応方法としては、気相中に不活性ガスを供給しながら空気で酸化重合反応を行う方法、または不活性ガス等と空気を混合して酸素濃度を3~15%に調整した混合ガスで酸化重合反応を行う方法がある。酸化重合反応を実施するには、圧力は通常大気圧から20kg/cm<sup>2</sup>までの圧力が選ばれる。

#### 【0014】

酸化重合反応を実施する場合の触媒としては、CuCl、CuBr、CuI、Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Cu(O COCH<sub>3</sub>)、CuCl<sub>2</sub>、CuBr<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub>、Cu(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(OH)Cl、Cu(OH)Br等の銅塩の一種または二種以上が用いられるが、銅塩であれば特にこれらに限定されるものではない。使用量は原料フェノール1molに対して0.1mmol~50mmolが好ましい。

#### 【0015】

上記触媒に加えて、ジイソプロピルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-t-ブチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、エチル-t-ブチルアミン、ジシクロペンチルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、p,p'-ジトリルアミン、m,m'-ジトリルアミン、ジフェニルアミン、N-エチルアニリン、ジナフチルアミン、N-メチルアニリン、N-シクロヘキシルアミン等の2級アミン；

N,N'-ジイソプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン、N,N'-イソプロピル-1,2-ジアミノプロパン、N,N'-ジイソプロピル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジイソプロピル-1,2-ジアミノブタン、N,N'-ジイソプロピル-1,3-ジアミノブタン、N,N'-ジイソプロピル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジイソプロピル-1,5-ジアミノペンタン、N,N'-ジイソプロピル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N'-ジイソプロピル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジイソブチルエチレンジアミン、N,N'-ジイソブチル-1,2-ジアミノプロパン、N,N'-ジイソブチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジイソブチル-1,2-ジアミノブタン、N,N'-ジイソブチル-1,3-ジアミノブタン、N,N'-ジイソブチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジイソブチル-

1,5-ジアミノペンタン、N,N'-ジイソブチル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N'-ジイソブチル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-sec-ブチルエチレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-1,2-ジアミノプロパン、N,N'-ジ-sec-ブチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジ-sec-ブチル-1,2-ジアミノブタン、N,N'-ジ-sec-ブチル-1,3-ジアミノブタン、N,N'-ジ-sec-ブチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジ-sec-ブチル-1,5-ジアミノペンタン、N,N'-ジ-sec-ブチル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N'-ジ-sec-ブチル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン、N,N'-ジ-t-ブチル-1,2-ジアミノプロパン、N,N'-ジ-t-ブチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジ-t-ブチル-1,2-ジアミノブタン、N,N'-ジ-t-ブチル-1,3-ジアミノブタン、N,N'-ジ-t-ブチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジ-t-ブチル-1,5-ジアミノペンタン、N,N'-ジ-t-ブチル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N'-ジ-t-ブチル-1,7-ジアミノヘプタン等の2級ポリアミン；

トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、n-ブチルジメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-iso-プロピルアミン、トリ-1,2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3-メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-iso-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-iso-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリ-n-ドデシルアミン、トリラウリルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、トリーシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルヘキシルアミン、N-メチルジヘキシルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N,N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N,N-ジメチルアミノメチルフェノール、2-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N'-ジメチル-p-トルイジン、N,N'-ジメチル-m-トルイジン、ピリジン、2,6-ジメチルピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、N,N'-ジメチルピペラジン等の3級アミン；

テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N,N'-ジメチルピペラジン、N,N'-ビス（（2-ヒドロキシ）プロピル）ピペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N,N,N,-トリス（3-ジメチルアミノプロピル）アミン、2,4,6,-トリス（N,N-ジメチルアミノメチル）フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級ポリアミン；

等から一種または二種以上が併用される。3級アミンおよび、2級アルキル基、3級アルキル基またはアリール基を有する2級アミンであれば、特にこれらに限定されるものではない。これらアミンは、銅塩触媒の助触媒であり、その使用量は銅塩触媒1molに対して0.1mol～50molが好ましい。

#### 【0016】

また、所望によりイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N-（2'-シアノエチル）-2-メチルイミダゾール、N-（2'-シアノエチル）-2-ウンデシルイミダゾール、N-（2'-シアノエチル）-2-フェニルイミダゾール、3,3-ビス（2-エチル-4-メチルイミダゾリル）メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダゾール類；

1,5-ジアザビシクロ（4,3,0）ノネン-5、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7等のアミジン類；

を併用することも一向にかまわない。

#### 【0017】

本発明は、銅塩触媒および、3級アミンまたは2級アルキル基、3級アルキル基またはアリール基を有する2級アミンの一方もしくは両者よりなる、銅塩とアミンの混合系を用いて、銅塩触媒およびアミンを使用量の20～70%は、あらかじめ反応器中に仕込み、残りの30～80%は反応の進行に伴い添加することにより、分割

投入することで、未反応フェノールモノマー残分の少ない構造式(1)で表される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を安定的に高品質で、かつ、効率よく製造できる事の特徴とする。銅塩触媒は主触媒で、アミンは助触媒であり、両者で触媒系を形成する。両者を全量最初に反応器中に投入すると、原料供給の初期段階では十分な触媒活性を有するものの、原料供給が進行するにつれて触媒の失活が進み、未反応原料フェノール量が増加していく。また、アミンのみを分割投入した場合は、両者未分割の場合に比べてその程度は幾分小さくはなるが、同様な傾向を示し、やはり未反応原料フェノール量が多いものとなる。これらの問題点は本発明によるところの、銅塩およびアミンよりなる混合系を使用量の20%~70%、好ましくは30%~65%を初期投入量として反応器にあらかじめ仕込み、残りを反応の進行と共に分割供給していくことにより解決できた。

#### 【0018】

本発明では、構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体とを一定のモル比で供給して反応させることで、所望する数平均分子量を有する構造式(1)で表される2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を効率的に製造することが出来る。例えば、2価のフェノールとして2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、1価のフェノールとして2,6-ジメチルフェノールを選び、1:2のモル比とした場合には数平均分子量が500~600、1:5のモル比とした場合には数平均分子量が850~950、1:10のモル比とした場合には数平均分子量が1,450~1,550の2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体をそれぞれ得ることができる。

#### 【0019】

本発明では、必要に応じて界面活性剤、相間移動触媒などの気液界面の活性剤が使用できる。ここで、界面活性剤とは、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等を言い、例えばポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンテトラデシルエーテル、ポリオキシエチレンココアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンデシルエーテル、ポリオキシプロピレンドデシルエーテル、ポリオキシプロピレンテトラデシルエーテル、ポリオキシプロピレンココアルキルエーテル等のポリオキシアルキ

レンアルキルエーテル類；

ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンドデシルフェニルエーテル、等のポリオキシアルキレン芳香族置換アルキルエーテル類；

ポリオキシエチレンベンジルエーテル、ポリオキシプロピレンベンジルエーテル等のポリオキシアルキレンアリアルエーテル類；

デシルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール等の高級アルコール類；

ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンパルミテート、ポリオキシエチレンステアレート、等のポリオキシアルキレングリコールと高級脂肪酸のエステル類；

ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等の多価アルコールと高級脂肪酸のエステル類；

エチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート等のエチレングリコール／ポリエチレングリコールの高級脂肪酸のジエステル類；

ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル等のポリオキシアルキレン不飽和アルキルエーテル；

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール類；

脂肪酸のエチレンオキサイド付加体類；脂肪酸メチルエステルエチレンオキサイド付加体類；脂肪酸ジエタノールアミド類；ポリオキシアルキレンアルキルアミンエーテル類；アルキルアミンアルキレンオキサイド付加体類；アルキルアミドアルキレンオキサイド付加体類；アルキルアミンオキサイド類；等のノニオン界

面活性剤、

塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化オクタデシロキシプロピルトリメチル、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、カチオン化セルロース等のカチオン界面活性剤、

ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリル硫酸エーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸取りエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等のアニオン界面活性剤、

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、ヤシ酸アミドプロピルベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン等の両性界面活性剤等を言う。

また、ここで相間移動触媒とは、例えばテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヨーダイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロゲンサルファイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムパラトルエンスルフォネート、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヨーダイド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムアセテート、テトラ-n-オクチ

ルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-オクチルアンモニウムヨーダイド、テトラ-*n*-オクチルアンモニウムアセテート、トリメチル-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリエチル-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチル-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムフルオライド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムヨーダイド、メチルトリフェニルアンモニウムクロライド、メチルトリフェニルアンモニウムブロマイド、エチルトリフェニルアンモニウムクロライド、エチルトリフェニルアンモニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルアンモニウムクロライド、*n*-ブチルトリフェニルアンモニウムブロマイド、*N*-メチルピリジニウムブロマイド、*N*-チルピリジニウムブロマイド、*N*-*n*-ブチルピリジニウムブロマイド、*N*-*n*-ヘキシルピリジニウムブロマイド、*N*-*n*-オクチルピリジニウムブロマイド、*N*-*n*-ドデシルピリジニウムブロマイド、*N*-フェニルピリジニウムブロマイド、*N*-メチル-2-ピコリニウムブロマイド、*N*-メチル-3-ピコリニウムブロマイド、*N*-メチル-4-ピコリニウムブロマイド、*N*-エチル-2-ピコリニウムブロマイド、*N*-エチル-3-ピコリニウムブロマイド、*N*-エチル-4-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-ブチル-2-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-ブチル-3-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-ブチル-4-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-ヘキシル-2-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-ヘキシル-3-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-ヘキシル-4-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-オクチル-2-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-オクチル-3-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-オクチル-4-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-ドデシル-2-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-ドデシル-3-ピコリニウムブロマイド、*N*-*n*-ドデシル-4-ピコリニウムブロマイド、*N*-フェニル-2-ピコリニウムブロマイド、*N*-フェニル-3-ピコリニウムブロマイド、*N*-フェニル-4-ピコリニウムブロマイド等である。

これら、界面活性剤、相間移動触媒は単独でも、2種以上を混合して用いてもかまわない。使用量は原料フェノール1molに対して0.1mmol～20mmolが好ましい。



**【0020】**

本発明では、原料フェノールの供給終了後も未反応のフェノールが残存している間は、酸化重合反応を継続することは可能であるが、先に述べた理由より、原料フェノールが全て反応した後も酸化重合反応を継続することは、品質低下および反応時間が長くなり経済的でないことにより、好ましくない。本発明を用いると、原料フェノール供給終了時点で未反応フェノールの極めて少ない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を得ることができる。

**【0021】**

次に、本発明に使用される溶媒について説明する。酸化重合において貧溶媒と考えられていて、従来のPPEの酸化重合において使用が限られていたケトン系溶媒及びアルコール系溶媒を本発明では用いることができる。従来この種の反応は、有機溶媒に溶解し難いポリマーが生成するため、反応溶媒としてケトンやアルコールを用いることができなかったが、本発明の生成物は、ケトン及びアルコールにも容易に溶解し、使用できる溶媒の範囲が大きく広がった。それらを単独、あるいは従来の溶媒であるトルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチレンクロライド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤等と併用することができる。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

**【0022】**

本発明の製造法における反応温度については、用いる溶媒の爆発限界に入らなければ、特に限定されないが、30～50℃が好ましい。酸化重合が発熱反応のため、50℃以上では温度制御が難しくなり、分子量制御が困難となる。30℃以下では使用する溶媒によっては爆発限界の範囲に入り、安全な製造ができない。

**【0023】****【実施例】**

次に、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以

下の実施例により特に限定されるものではない。なお、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)および未反応フェノール量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により求めた。試料のGPC曲線と分子量校正曲線よりデータ処理を行った。分子量校正曲線は、標準ポリスチレンの分子量と溶出時間の関係を次の式に近似して分子量校正曲線を得た。

$$\text{Log}M = A_0X^3 + A_1X^2 + A_2X + A_3 + A_4/X^2$$

ここで、M:分子量、X:溶出時間-19(分)、A:係数である。また、水酸基当量は2,6-ジメチルフェノールを標準物質としてIR分析(液セル法;セル長=1mm)を行い、 $3,600\text{cm}^{-1}$ の吸収強度より求めた。

#### 【0024】

(実施例1) 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr<sub>2</sub> 0.98g(4.4mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.32g(1.9mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン9.78g(96.6mmol)、ラウリル硫酸ナトリウム0.6g(2.6mmol)、トルエン 1,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメタノールに溶解させたHMBP 129.8g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール 293.2g(2.40mol)、CuBr<sub>2</sub> 2.92g(13.1mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.96g(5.6mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン29.32g(289.8mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物34.09g(75.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体413.2gを得た。このもののMnは900、Mwは1420、Mw/Mnは1.58、水酸基当量は455であった。未反応HMBPは1.5%、未反応の2,6-Xは0.1%であった。

#### 【0025】

(実施例2) 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr<sub>2</sub> 1.56g(7.0mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.51g(3.0mmol)

)、*n*-ブチルジメチルアミン15.64g(154.6mmol)、トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウムクロリド0.6g(1.5mmol)、トルエン 1,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメタノールに溶解させたHMBP224.4g(0.83mol)、2,6-ジメチルフェノール207.7g(1.70mol)、*N,N'*-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.76g(4.4mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン23.46g(231.8mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:2)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物19.84g(43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体425.3gを得た。このもののMnは550、Mwは850、Mw/Mnは1.55、水酸基当量は290であった。未反応HMBPは1.3%、未反応の2,6-Xは0.1%未満であった。

#### 【0026】

(実施例3) 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr<sub>2</sub> 0.90g(4.0mmol)、*N,N'*-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.29g(1.7mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン9.0g(88.9mmol)、ラウリル硫酸ナトリウム0.6g(2.6mmol)、トルエン 1,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメタノールに溶解させたHMBP129.8g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール120.1g(0.98mol)、CuBr<sub>2</sub> 1.35g(6.0mmol)、*N,N'*-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.44g(2.6mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン13.57g(134.1mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:2)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物19.84g(43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体245.7gを得た。こ

のもののMnは560、Mwは860、Mw/Mnは1.54、水酸基当量は290であった。未反応HMBPは1.1%、未反応の2,6-Xは0.1%未満であった。

#### 【0027】

(実施例4) 攪拌装置、温度計、4 空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr<sub>2</sub> 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、n-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)、トリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロリド0.7g (1.7mmol)、トルエン 1,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメタノールに溶解させたHMBP129.8g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール293.2g(2.40mol)、CuBr<sub>2</sub> 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、n-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物34.09g(75.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体416.9gを得た。このもののMnは930、Mwは1470、Mw/Mnは1.58、水酸基当量は470であった。未反応HMBPは0.5%、未反応の2,6-Xは0.1%未満であった。

#### 【0028】

(実施例5) 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr<sub>2</sub> 2.34g(10.5mmol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン0.76g(4.4mmol)、n-ブチルジメチルアミン23.46g(231.8mmol)、トリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロリド0.9g (2.2mmol)、トルエン 1,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメタノールに溶解させたHMBP75.70g(0.28mol)、2,6-ジメチルフェノール342.1g(2.80mol)、CuBr<sub>2</sub> 1.56g(7.0mmol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン0.51g(3.0mmol)、n-ブチルジメチルアミン15.64g(154.6mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:10)を、窒素と空気とを混合して酸素濃

度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物19.84g(43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体408.4gを得た。このもののMnは1490、Mwは2370、Mw/Mnは1.59、水酸基当量は760であった。未反応HMBPは0.2%、未反応の2,6-Xは0.2%であった。

#### 【0029】

(実施例6) 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr<sub>2</sub> 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド0.6g(1.9mmol)、メチルエチルケトン 1,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメチルエチルケトンに溶解させたHMBP 129.8g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール293.2g(2.40mol)、CuBr<sub>2</sub> 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物19.84g(43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体415.3gを得た。このもののMnは920、Mwは1440、Mw/Mnは1.57、水酸基当量が465であった。未反応HMBPは0.9%、未反応の2,6-Xは0.1%であった。

#### 【0030】

(実施例7) 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にHMBP129.8g(0.48mol)、CuBr<sub>2</sub> 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)、テトラ

n-ブチルアンモニウムブロマイド0.6g (1.9mmol)、トルエン 1,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメタノールに溶解させた2,6-ジメチルフェノール293.2g(2.40mol)、CuBr<sub>2</sub> 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、n-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物34.09g(75.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体414.8gを得た。このもののMnは930、Mwは1460、Mw/Mnは1.57、水酸基当量は465であった。未反応HMBPは0.9%、未反応の2,6-Xは0.1%であった。

#### 【0031】

(実施例8) 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr<sub>2</sub> 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、n-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド0.6g (1.9mmol)、トルエン 1,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメタノールに溶解させたHMBP129.8g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール293.2g(2.40mol)、CuBr<sub>2</sub> 1.95g(8.7mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.64g(3.7mmol)、n-ブチルジメチルアミン19.55g(193.2mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を3.5 L/minの空気のバブリングを行いながら95分かけて滴下し、攪拌を行った。この際、気相中に3.5L/minの窒素ガスを流通させた。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物19.84g(43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体414.4gを得た。このもののMnは920、Mwは1460、Mw/Mnは1.59、水酸基当量は465であつ

た。未反応HMBPは0.8%、未反応の2,6-Xは0.1%未満であった。

### 【0032】

(実施例9) 攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr<sub>2</sub> 2.14g(9.6mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.76g(4.4mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン15.64g(154.6mmol)、トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウムクロリド0.6g(1.5mol)、トルエン 1,000gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ1,500gのメタノールに溶解させたHMBP75.70g(0.28mol)、2,6-ジメチルフェノール342.1g(2.80mol)、CuBr<sub>2</sub> 1.76g(7.9mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.51g(3.0mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン23.46g(231.8mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:10)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物19.84g(43.9mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、フェニレンエーテルオリゴマー体410.1gを得た。このもののMnは1490、Mwは2380、Mw/Mnは1.60、水酸基当量は755であった。未反応HMBPは0.3%、未反応の2,6-Xは0.1%であった。

### 【0033】

(比較例1) CuBr<sub>2</sub> を分割せずに、反応器のみに3.90g(17.5mmol)を添加した以外は実施例2と同様の操作を行った。得られた2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は417.6gであった。このもののMnは520、Mwは790、Mw/Mnは1.52、水酸基当量は260であった。未反応HMBPは10.5%、未反応の2,6-Xは2.3%であった。

### 【0034】

(比較例2) CuBr<sub>2</sub> を分割せずに、反応器のみに3.90g(17.5mmol)を添加した以外は実施例4と同様の操作を行った。得られた2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は408.2gであった。このもののMnは860、Mwは1330、Mw/Mnは1.55、水酸基当量は435であった。未反応HMBPは6.3%、未反応の2,6-ジメチルフェノールは1.5%であった。

## 【0035】

(比較例3)  $\text{CuBr}_2$  を分割せずに、反応器のみに3.90g(17.5mmol) を添加した以外は実施例5と同様の操作を行った。得られた2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は401.0gであった。このもののMnは1450、Mwは2330、Mw/Mnは1.61、水酸基当量は730であった。未反応HMBPは5.1%、未反応の2,6-Xは1.2%であった

## 【0036】

(比較例4) N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン1.28g(7.4mmol)および*n*-ブチルジメチルアミン39.10g(96.6mmol)を分割せずに、反応器のみに添加した以外は実施例4と同様の操作を行った。得られた2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は408.6gであった。このもののMnは870、Mwは1380、Mw/Mnは1.59、水酸基当量は440であった。未反応HMBPは7.2%、未反応の2,6-Xは1.6%であった

## 【0037】

(比較例5) 滴下終了後にそのまま混合気体をバブリングさせながら120分間熟成反応を実施した以外は比較例2と同一の操作を行った。得られた2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体は405.0gであった。このもののMnは1220、Mwは3500、Mw/Mnは2.87であり、GPCの分子量分布は熟成反応を行わない場合に比べ、分散が大きく、かつ、高分子領域に新たなピークが出現した。水酸基当量は720、未反応HMBPは7.2%、未反応の2,6-Xは1.6%であった

## 【0038】



【表1】

	原料フェノール比 (2価フェノール :1価フェノール)  モル比	分割比 (反応器:供給) ①CuBr <sub>2</sub> ②N,N'-ジ- ブチルエチレンジアミン ③n-ブチルジメチルアミン	原料供給 時間  min	熟成時間  min	残存モノマー		Mn	Mw	Mw/Mn	OH等量  g/eq.
					HMBP  wt/wt%	2,6-X  wt/wt%				
実施例1	1:5	①25:75 ②25:75 ③25:75	230	0	1.5	0.1	900	1420	1.58	455
実施例2	1:2	①40:60 ②40:60 ③40:60	230	0	1.3	<0.1	550	850	1.55	290
実施例3	1:2	①40:60 ②40:60 ③40:60	230	0	1.2	<0.1	560	860	1.54	290
実施例4	1:5	①50:50 ②50:50 ③50:50	230	0	0.5	<0.1	930	1470	1.58	470
実施例5	1:10	①60:40 ②60:40 ③60:40	230	0	0.2	0.2	1490	2370	1.59	760
実施例6	1:5	①50:50 ②50:50 ③50:50	230	0	0.6	0.1	920	1440	1.57	465
実施例7	1:5	①50:50 ②50:50 ③50:50	230	0	0.7	0.1	930	1460	1.57	465
実施例8	1:5	①50:50 ②50:50 ③50:50	95	0	0.8	<0.1	920	1460	1.59	465
実施例9	1:10	①55:45 ②60:40 ③40:60	230	0	0.3	0.1	1490	2380	1.60	755
比較例1	1:2	①100:0 ②40:60 ③40:60	230	0	10.5	2.3	520	790	1.52	260
比較例2	1:5	①100:0 ②50:50 ③50:50	230	0	6.3	1.5	860	1330	1.55	435
比較例3	1:10	①100:0 ②60:40 ③60:40	230	0	5.1	1.2	1450	2330	1.61	730
比較例4	1:5	①50:50 ②100:0 ③100:0	230	0	7.2	1.6	870	1380	1.59	440
比較例5	1:5	①100:0 ②50:50 ③50:50	230	120	2.1	0.1	1220	3500	2.87	720

【0039】

## 【発明の効果】

本発明の製造法により、所望する分子量の2官能性フェニレンエーテルを、原料フェノール残分のきわめて少ない高品質で、熟成反応などの追加反応を行わずに効率的に製造することが可能となる。本発明で得られる2官能性フェニレンエーテルのオリゴマー体は、原料フェノール残分がきわめて少ないため、末端フェノール性水酸基を他の官能基に誘導した場合、基本骨格のポリフェニレンエーテル構造の特性である耐熱性、誘電特性等に優れた、電気・電子材料に応用することができる。

**【書類名】 要約書**

**【課題】** 所望の平均分子量を有する未反応フェノール分のきわめて少ない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を高品質で、かつ、効率良く製造する方法を提供する。

**【解決手段】** 2価のフェノールと1価のフェノールとを特定のモル比とし、銅塩触媒および、3級アミンと2級アルキル基、3級アルキル基またはアリール基を有する2級アミンの一方もしくは両者よりなる、銅塩とアミンの混合系を用いて、銅塩触媒および、3級アミンと2級アルキル基、3級アルキル基またはアリール基を有する2級アミンの一方もしくは両者よりなる、銅塩とアミンの混合系を、使用量の20～70%はあらかじめ反応器中に仕込み、残りの30～80%は反応の進行に伴い添加することにより分割投入することで、未反応フェノールモノマー残分の少ない2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体を安定的に高品質で、かつ、効率良く得ることができた。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 9 0 3 6 9
受付番号	5 0 3 0 1 1 0 4 4 1 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 7 月 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 7月 2日

特願 2 0 0 3 - 1 9 0 3 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社